

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-217050

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月26日

G 03 G 5/06

3 0 2

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 単層型電子写真用感光体

⑯ 特 願 昭60-55948

⑰ 出 願 昭60(1985)3月22日

⑱ 発 明 者 大 阿 久 一 小山市間々田1489-2

⑲ 発 明 者 中 野 弘 北本市西高尾8-71-15

⑳ 発 明 者 相 沢 政 男 蓮田市横瀬8-2

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

単層型電子写真感光体に関する。

1. 発明の名称

〔従来の技術〕

単層型電子写真用感光体

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968

2. 特許請求の範囲

年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研

1. 凹形フタニルフタロシアニンを結晶剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする単層型電子写真用感光体。

究が成されてきた。近年、ノンインパクトプリンディング

2. 凹形フタニルフタロシアニンが其繰回折角において7.5°、12.5°、16.5°、25.5°、及び28.7°の各ブラッグ角2θで強いピークを示すフタニルフタロシアニンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

テクノロジーの発展に伴って半導体レーザを書き込み用ヘ

3. 発明の詳細な説明

ッドとするレーザビームプリンターの開発研究が盛んに行

〔産業上の利用分野〕

なわれている。電子写真方式で用いるレーザビームプリン

本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、半導体レーザを用いたレーザビームプリンタ等を使用される

ターでは先ず、一様にコロナ帯電された感光体にインプ

ト信号に依づく変調されたレーザビームを照射しトナー現

像により画像形成が行なわれる。このようなレーザ記録方

式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザを用いる

ことより機構の単純化、小型化、また低価格化が可能とな

るなどの利点が告げるものと考えられる。

特開昭61-217050(2)

どが近赤外線域($\lambda > 780\text{nm}$)にある。すなわちそれを用いる記録用感光体は780nm~850nmの波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感光として要求される単色赤外光照射の半波露光量 E_{50} は 10erg/cm^2 以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目されている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、酸化カドミウム、酸化亜鉛のような無機化合物、あるいはポリN-ビニルカルバゾール、ビスアゾ顔料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは780nm~900nmの長波長域において十分な光感度を有するとはいえず、また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色増感された酸化カドミウムを用いる感光体が800nm近辺の長波長領域において高感度を有することが報告されているが、それらはいずれも強い毒性を有し社会問題として

146538、同57-155982、同57-141581、同57-142468、同57-14658、同58-40793などがある。しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価なものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る積層型感光体も検討され、このような積層型感光体としては無金属フタロシアニン(特開昭57-66963号)やインジウムフタロシアニン(特開昭58-220493号)を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体である。

しかしながら、積層型感光体の多くは感光体表面にコロナ放電で負の帯電を行うタイプのもので、放電に伴うオゾン発生、や帯電電位の経時による変化が大きい等の欠

点の環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作製法によりその感光領域を長波長域にのばす可能性があると考えられるが、現段階では成膜速度が遅く量産性に問題があり低価格の感光体とはいえない。これまで検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で780nm以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、X型無金属フタロシアニン、*型銅フタロシアニン、バナジウムフタロシアニン等を挙げる事が出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周知特開昭57-66963及びX族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特開昭56-96040、同56-53977、同57-

点を有する。正のコロナ放電を行うタイプのものであれば、無金属フタロシアニンを用いた例があるが、感度は波長800nmにおいて半波露光量 $E_{50}=1.8\text{erg/cm}^2$ であり(特開昭57-66963号)、いまだ実用化には至っていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

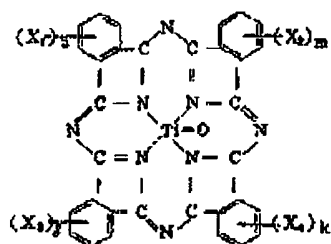
本発明の目的は、520~900nmの波長範囲内で比較的高い光感度を示し、且つ、正のコロナ帯電で使用する事ができる単層型電子写真用感光体の提供にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明はX型ナニウムフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る単層型電子写真用感光体により前記の目的を達成した。

本発明で用いられるナニウムフタロシアニンは、

一般式



(式中、 X_1, X_2, X_3, X_4 は各々独立的に Cl 又は Br を表わし、 $5, 6, 7, 8$ は各々独立的に 0 ~ 4 の数字を表わす。) で表わされる化合物である。

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものはチタニルフタロシアニン (TiOPe)、チタニルククロフタロシアニン (TiOPeCl) 及びそれらの混合物である。

本発明で使用する α 形のチタニルフタロシアニンは、例えば四塩化チタンとフタルジニトリルを α -クロロナフタ

ジドペースト法 (モザー・アンド・トーマス著『フタロシアニン化合物』(1963年発行)に配載されている α 形フタロシアニンを得るための処置方法) により処理した α 形チタニルフタロシアニンの X 線回折図 (第 1 図(a)) も合わせて示す。これらの X 線回折図から前記の方法で得られるチタニルフタロシアニンが α 形であること、並びに、 α 形チタニルフタロシアニンがブラッグ角 $2\theta = 7.5^\circ, 12.5^\circ, 16.5^\circ, 25.3^\circ$ 及び 28.7° において比較的強いピークを示すものであることが解る。

本発明で使用するチタニルフタロシアニンは第 1 図の (b) 又は (c) の即ち X 線回折図 (Cu-K α 線) を有する α 形のものである。

本発明で使用する他の α 形チタニルフタロシアニンは、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも

特開昭 61-217050(3)

レン溶液中で反応させて得られるジクロロチタニルフタロシアニン (TiCl₂Pe) をアンモニア水等で加水分解することにより製造でき、引き続き 2-エトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

このようにして得られた本発明で使用する α 形チタニルフタロシアニンの Cu-K α 線を用いた X 線回折図を第 1 図の (b) に示す。このチタニルフタロシアニンは、X 線回折図において $7.5^\circ, 12.5^\circ, 16.5^\circ, 25.3^\circ$ 及び 28.7° の各ブラッグ角 2θ (値は、 ± 0.2 の誤差範囲を含むものとする。) で比較的強いピークを有するものである。

第 1 図には α -クロロナフタレンから再結晶した β 形チタニルフタロシアニンの X 線回折図 (第 1 図(c)) と、アン

モニア、それらの X 線回折図には、共通の、前記 5 個の比較的強い特定ピークが認められる。

本発明で結着剤として使用する樹脂は、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている樹脂が挙げられ、好適なものとしては、フェノール樹脂、ウリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フエノキシ樹脂等が挙げられる。

本発明の感光体の感光層は、この結着剤中に前記のチタニルフタロシアニンを分散させて成るものである。

第 2 図に α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散して成る本発明の感光層をガラス基板上に塗布し、焼定した X 線回折図 (Cu-K α 線) である。この図より結着剤に

特開昭61-217050(4)

分散させた α 形チタニルフタロシアニンもまた前記の第1図の(b)又は(c)と同じブラッグ角の特定ピークを有することがわかる。

本発明の電子写真用感光体は、前記の α 形チタニルフタロシアニンを必要に応じてボールミル、サンドミル或いはアトライター等の摩砕装置で微細な粒子になるまで充分摩砕して使用してもさしつかえない。その際の摩砕剤としては、通常用いられるガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズが挙げられ、更に必要に応じて、食塩、重炭酸ソーダ等の摩砕剤を用いてもさしつかえない。また摩砕時に分散媒を必要とするときは摩砕時の温度で液状のものが好ましく、例えば2-エトキシエタノール、ジクライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン或いはポリエチレングリコール等の加え結晶形の変化を促進しないような溶媒が挙げられる。

本発明の単層型電子写真用感光体は基板上に α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を設けたものである。

感光層の厚さは3~50 μ が好ましく、更に好ましくは5~20 μ であり、感光層中のチタニルフタロシアニンの割合は1~50重量%が好ましく、更に好ましくは10~50重量%である。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えばアルミニウム等の金属板または金属箔、アルミニウム等の金属を蒸着したプラスチックフィルム、或は導電処理を施した紙などが用いられる。

以上のようにして得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて緩衝層またはバリア層を設けることができる。これらの層の材料としては、ポリアミド、エトキシセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール等で

本発明の電子写真用感光体は、例えば、前記した炭素化された α 形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え、常法の分散媒（ボールミリング、ペイントシーカー、レドデビル、超音波分散機等）により均一に分散させ、これを導電性基板上に、塗布、乾膜することにより作製できる。塗布は、通常ロールコーター、ワイヤーバー、ドクターブレードなどをを用いる。

適当な溶媒としては、例えば、ベンゼンや、トルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンや、ブタノンの如きケトン類；メチレンクロライド、やクロロホルムの如きハロゲン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセートの如きエステル類が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

あり、その膜厚は1 μ 以下が望ましい。

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例〕

1. チタニルフタロシアニンの製造

フタロジエトリル40gと4塩化チタン18g及び α -クロロナフタレン500mlの混合物を窒素気流下240~250℃で3時間加熱攪拌して反応を完了させた。その後、戸過し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニンを取得した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンをアセトンに溶解し、水300mlの混合物を1時間加熱還流し、目的物であるチタニルフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行つた。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニウム
フタロシアニン ($M^{+} 610$) を少量含むものであった。

Ⅱ. 電子写真感光体の製造

実施例 1

前記Ⅰにより得たα形チタニウムフタロシアニンをアルミ
ナビーズを用いたボールミルにより、64時間摩砕した。
その微細化チタニウムフタロシアニン3部、ポリエステル樹
脂(「バイロン200」、(株)東洋紡製)をジクロロメタン
-1,1,2-トリクロロエタン混合液(6/4)に溶解
した溶液(14%)42部、ガラスビーズ48部をガラス
容器に入れペイントシーカーにより2時間攪拌した後、
乾燥膜厚が10μとをるようにアルミ板上に塗布し、半層
型電子写真感光体を作成した。この感光体の感度を「パー
パーアナライザー-SP-420」(川口電機製作所社
製)を用いて、まず感光体を暗所で印加電圧+6KVのコ

上に塗布し、測定した可視散乱スペクトルを第4図に示
す。このように650nmと805nmに極大吸収を示す。
また、第2図はこの塗料のX線回折図である。

実施例 2

前記Ⅰで得たチタニウムフタロシアニン1部を濃硫酸10
部に5℃以下に保ちながら溶解し、引き続き2時間攪拌
を続けた。この溶液を氷水200部に徐々に滴下し、攪拌
し、沈降物を蒸留水で充分洗浄した。(このようにして得
られたα形チタニウムフタロシアニンのX線回折図が第1図
図である。)

このチタニウムフタロシアニンを用いて、実施例1と同
様の方法で半層型電子写真用感光体を作成し、先と同様の
方法で感光体特性を測定した。

比較例

前記Ⅰで得たチタニウムフタロシアニンをα-クロロナフ

特開昭61-217050(5)

ロナ放電により帯電させ初期電位 (V_0) を測定し、次に
10秒間暗所に放置し10秒後の表面保持電 (V_{10}/V_0)
を測定した。ついで、タングステンランプから、その表面
照度5ルクスで光照射を行い、表面電位が $V_0/2$ 又は $V_0/4$ に減
少するまでの時間を測定する方法で光感度 $E_{1/2}$ 及び $E_{1/4}$ を
測定した。

また、同様にして露光開始後15秒後の表面電位 (V_{15})
も測定した。

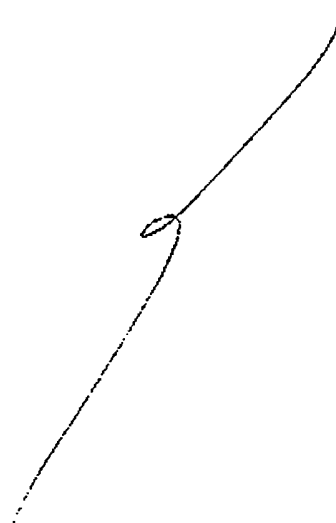
更に830nmに分光された光(光強度10mw/cm²)を
照射して測定し、同様に光感度 ($E_{1/2}$, $E_{1/4}$) を測定した。

この感光体の分光感度は第3図に示すように520 ~
900nmの広い範囲でレーザープリンター用感光体の実
用化感度 $E_{1/2} = 10 \text{ erg/cm}^2$ ($E_{1/2}^{-1} = 0.1 \text{ cm}^2/\text{erg}$) を
超えている。

加えて、実施例1と同一の塗料を透明なPETフィルム

タレンにより再結晶精製して得たβ形チタニウムフタロシア
ニンを用いて、実施例1と同様の方法で半層型電子写真用
感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

以上の実施例及び比較例の感光体特性を第1表にまとめ
て掲げる。



特開昭61-217050(6)

(発明の効果)

本発明の単層型電子写真感光体は、 α 形チタニルフタロシアンを結晶相中に分散してなる感光層を有することにより、520～900nmの広い波長領域で高い感度を有するものであり、P型(正帯電型)感光体として優れたものである。特に700～900nm前後の光系を用いたレーザービームプリンタや液晶プリンター用の感光体として優れている。

本発明の単層型電子写真感光体は、レーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の750～850nmの光線を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、チタニルフタロシアンのX線回折図である。

表 1

	V_0 (V)	V_{90}/V_0 (%)	タンタルペンタリン酸照射			830nm光照射	
			$E\%$ (erg/cm^2)	V_{90} (V)	$E\%$ (erg/cm^2)	$E\%$ (erg/cm^2)	$E\%$ (erg/cm^2)
実施例1	600	86	0.7	8	0.9	3.6	3.9
実施例2	570	84	1.0	10	1.2	—	—
比較例	160	54	4.4	30	—	—	—

(a) — アシッドペースト法処理をした α 形チタニルフタロシアン

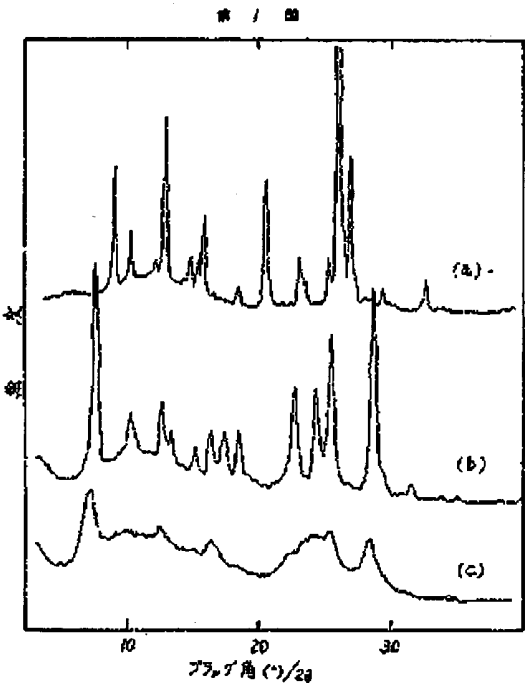
(b) — α 形チタニルフタロシアン

(c) — β 形チタニルフタロシアン

第2図は、本発明の単層型電子写真感光体の感光層のX線回折図である。

第3図は、本発明の単層型電子写真感光体の相対分光感度を表す図である。

第4図は、本発明の単層型電子写真感光体の吸収スペクトルを表す図である。



代理人 弁理士 高橋勝利

特開明61-217050(7)

図 2

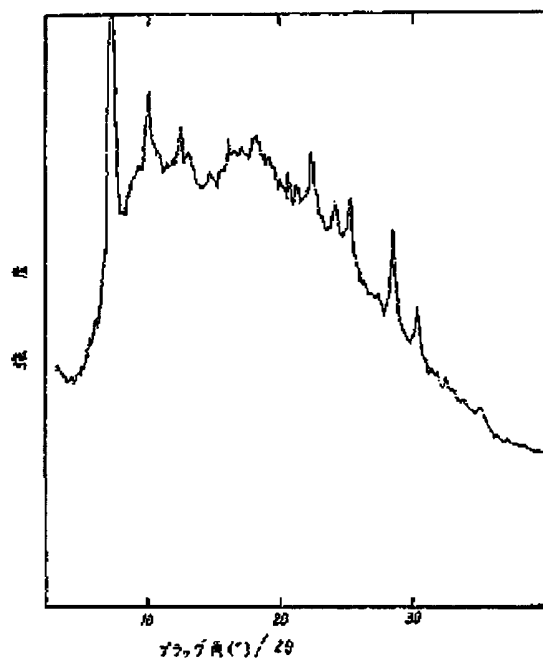


図 3

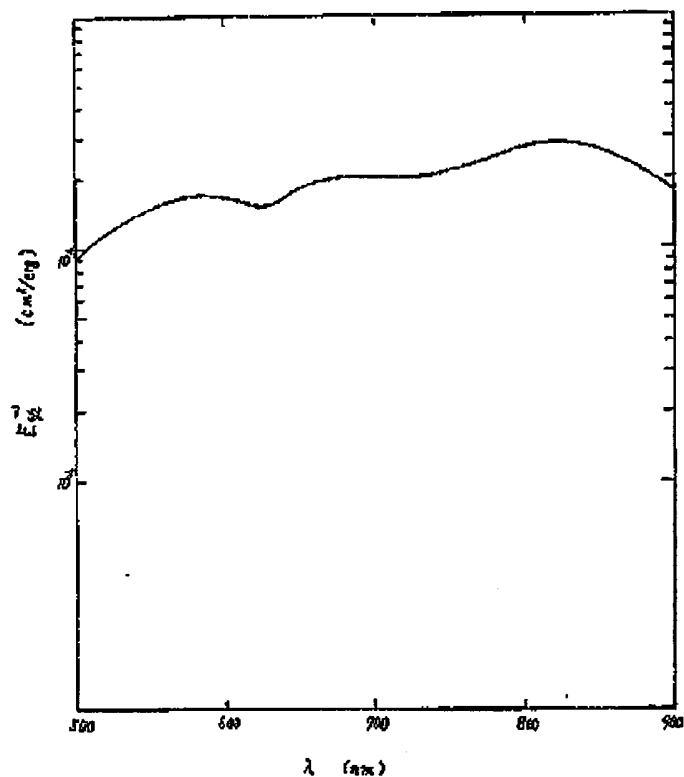
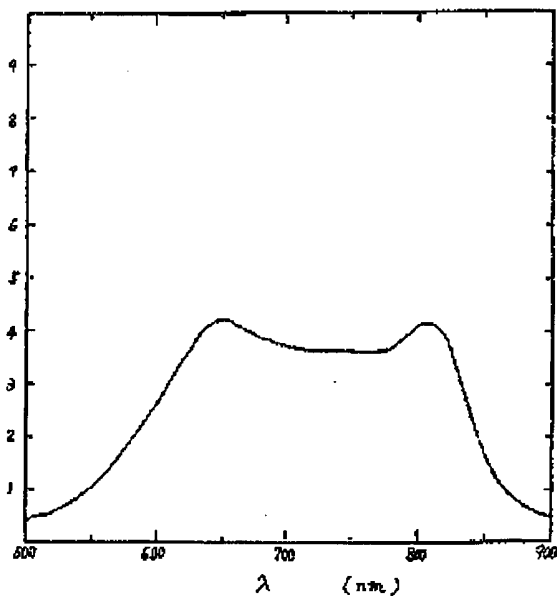


図 4



平 続 補 正 書 (出 発)

昭和60年 6月7日

特許庁長官 志 賀 孝 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第55948号

2. 発明の名称

単層型電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区板下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面

6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁下から1行の

「X線回折図(第1図例)と、」の記載を

特開昭61-217050(8)

- * X線回折図(第1図回)と、」に補正する。
 - (2) 明細書第9頁第4行の「X線回折図(第1図回)も」の記載を「X線回折図(第1図回)も」に補正する。
 - (3) 明細書第14頁第4行と(実施例)の各欄の間に「尚、実施例中の「部」は断りのない限りすべて「質量部」を示すものとする。」を補充する。
 - (4) 明細書第15頁第1~2行の「分析したところ、チタニルフタロシアニン(M・610)」の記載を、
「分析したところ、チタニルフタロシアニン(M・615)を主成分とし、チタニルクロロフタロシアニン(M・610)」に補正する。
 - (5) 明細書第17頁第2行の「このように650nmと805nmに極大吸収」の記載を、
「このように650nmと830nmに極大吸収」に補正する。
 - (6) 明細書第19頁の第1表を別紙1の通りに補正する。
 - (7) 図面の第4図を別紙2の通りに補正する。
- (以 上)

表 1

	V ₀ (V)	V ₁₀ /V ₀ (%)	タンダステンランブ単位			830nm光照射		
			E ¹ / ₂ (100.sec.)	E ¹ / ₂ (100.sec.)	V ₁₀ (V)	E ¹ / ₂ (erg/cd)	E ¹ / ₂ (erg/cd)	E ¹ / ₂ (erg/cd)
実施例1	600	86	0.7	0.9	8	3.6	3.9	—
実施例2	570	84	1.0	1.2	10	—	—	—
比較例	100	64	4.4	測定不可	30	—	—	—

第 4 図

